

## Кристаллит в экструзивных породах вулкана Безымянный

Иванова Д.А.<sup>1</sup>, Щербаков В.Д.<sup>2</sup>, Плечов П.Ю.<sup>1</sup>, Некрылов Н.А.<sup>1</sup>,  
Давыдова В.О.<sup>2</sup>, Турова М.А.<sup>2</sup>, Степанов О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Минералогический Музей им. А.Е.Ферсмана РАН

<sup>2</sup>Геологический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

### Аннотация

В данной работе представлены первые данные систематического изучения вариаций состава и морфологии кристаллита в экструзивных породах вулкана Безымянный (Камчатка). Андезиты и дациты всех семи исследованных экструзивных куполов содержат кристаллит, содержание которого достигает 6 об. %, что позволяет рассматривать данный минерал в качестве породообразующего. Кристаллит встречается в 4 различных морфологических типах – 1) изометричных зернах с характерной трещиноватостью «рыбьей чешуи», окруженных порами; 2) пластинчатых зернах, образующих скопления; 3) в виде «горошин», погруженных в стекло; 4) перистые выделения кристаллита. Четких зависимостей между морфологическим типом, составом кристаллита и химизмом экструзивных пород выявить не удалось. Содержание компонентов-примесей в кристаллите (главным образом, Al и Na) достигает 10 мас.%. Основной реакцией их изоморфного вхождения в структуру является  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + (Na^+, K^+)$ , что может быть связано с существованием твердого раствора кристаллита с изоструктурным каргнеитовым миналом. Зафиксировано вхождение в кристаллит Ti (до 0.27 мас.% TiO<sub>2</sub>), Fe (до 0.43 мас.% FeO) и Са (до 0.15 мас.% СаО). Сравнение с другими находками показало, что кристаллит экструзивных пород Безымянного вулкана имеет максимально широкие вариации состава из всех описанных ранее.

### Введение

Кристаллит был впервые описан и назван по месту находки Герхардом фон Ратом (1887) в сростаниях с тридимитом в андезитах Сьерра-Сан-Кристалль (Мексика), выделен в качестве отдельного минерала в 1890 г. Эрнестом Моллардом и детально изучен Кларенсом Феннером в 1913 году [Rogers, 1928].

Кристаллит описан во многих вулканических породах среднего и кислого состава [Horwell et al., 2013; Larsen et al., 1936; Martel et al., 2000; Ohashi, 1936]. Актуальность его изучения связана с выявленной высокой канцерогенностью [Erdmann et al., 2014; Smith, 1998]. В экструзивных породах зерна кристаллита приурочены к поровому пространству, что интерпретируется как результат осаждения из газовой фазы во время извержения [Horwell et al., 2013]. Кристаллит встречается в виде различных морфологических разновидностей и характеризуется широким диапазоном примесей, в первую очередь Al и Na [напр. Horwell et al., 2012].

Разнообразие морфологии и состава кристаллита, распространенность в экструзивных куполах, делает его потенциальным индикатором экструзивных извержений.

Несмотря на то, что кристаллит является высокотемпературной полиморфной модификацией кремнезема, он может формироваться и при низких температурах, например, при девитрификации кислых стекол [Swanson et al., 1989], в диатомитах [Ibrahim, Selim, 2012] и в опалах [Smith, 1998]. В декомпрессионных экспериментах с риолитовым расплавом кристаллит присутствует как равновесная фаза при температуре 850°C и давлении <75 МПа [Martel et al., 2006]. В основной массе пластинчатый кристаллит образуется совместно с лейстами плагиоклаза при той же температуре и давлении 5-10 Мпа в системе, богатой флюидами [Martel, 2012].

Вулкан Безымянный – активный островодужный андезитовый вулкан в центральной части Ключевской группы вулканов. На сегодняшний

день, в центральной части кратера вулкана расположен экструзивный купол Новый. На южном и юго-западном флангах вулкана расположено 11 экструзивных куполов [Брайцева et al., 1990, Almeev et al., 2013], (рис. 1).

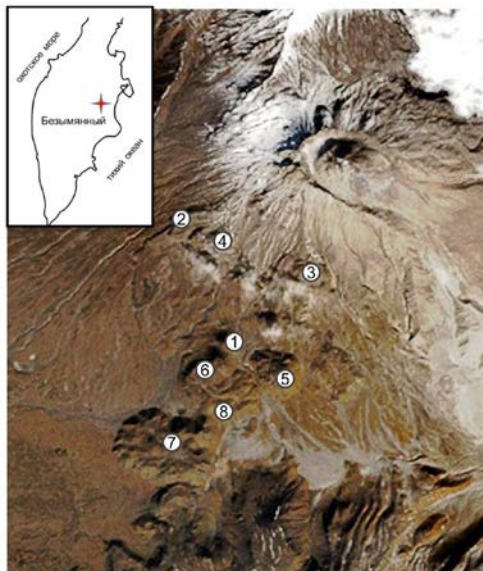


Рис. 1. Расположение опробованных экструзивных куполов вулкана Бездымянный. 1-Гладкий, 2-Треугольный зуб, 3-Лохматый, 4-Экструзивный гребень, 5-Экспедиции, 6-Двуглавый, 7-Платина, 8-Ступенчатый.

Возраст вулкана Бездымянный – 4.7 тысяч лет, в период 11-7 тысяч лет назад на месте современной

постройки действовал вулкан Пра-Бездымянный [Braitseva et al., 1995]. Формирование экструзивных куполов происходило в несколько этапов. Первому этапу отвечает образование экструзивных куполов на южном склоне вулкана Камень в позднеплейстоценовое время, до формирования вулкана Пра-Бездымянный. Принято выделять две группы позднеплейстоценовых куполов – ранние: Гладкий, Правильный, Расчленённый и поздние: Платина, Ступенчатый, Двуглавый, Разлзатый, Кулич, сформировавшиеся в результате подледных извержений. Второй этап роста экструзивных куполов происходил в голоценовое время, синхронно с формированием современной постройки, на этом этапе сформировались купола Экспедиции, Экструзивный Гребень, Треугольный зуб [Брайцева et al., 1990, Almeev et al., 2013]. Наиболее молодым является купол Новый, рост которого начался в кальдере взрыва в вершинной части вулкана после извержения 1956 года.

В данной работе впервые представлены результаты изучения кристобалита из андезитов и дацитов экструзивных куполов вулкана Бездымянный. Будет показано, что кристобалит широко распространен во всех экструзивных породах вулкана.

#### Материал и методика исследования

Нами исследовано 7 образцов экструзивных куполов вулкана Бездымянный (Камчатка) (SK-09-16 – Экспедиция, SK-13-09 – Гладкий, SK-13-11 – Экструзивный гребень, SK-13-14 – Треугольный зуб, SK-13-10 – Двуглавый, PK-13-24 – Лохматый, SK-09-14 – Ступенчатый), данные о координатах отбора образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Образцы, использованные в исследовании и их координаты отбора

Образец	SK-09-16 Экспедиции	SK-13-09 Гладкий	SK-13-11 Экстр. гребень	SK-13-14 Треугольный- зуб	SK-13-10 Двуглавый	PK-13-24 Лохматый	SK-09-14 Ступенчатый
Широта	N55°55'50.09"	N55°57'10"	N55°57'50.3"	N55°57'50.3"	N55°57'29.1"	N55°56'48.9"	N55°55'46"
Долгота	E160°34'36"	E160°33'35.9"	E160°33'58.3"	E160°33'58.3"	E160°33'35.9"	E160°35'25.9"	E160°33'43"

Количественный анализ состава фаз был проведен в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и энергодисперсионным спектрометром XMax<sup>N</sup> (Oxford Instruments) с Li-Si полупроводниковым детектором площадью 50 мм<sup>2</sup> (разрешение 129 эВ на Ка Mn). Электронные изображения получены в режиме детектирования отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда около 10 нА на образце. Анализ осуществлялся при ускоряющем

напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0,7 ± 0,1 нА. Выбор такого тока обусловлен необходимостью минимизировать эффект миграции щелочных катионов, под воздействием электронного зонда. Детектор был приближен к образцу, обеспечивая высокую скорость счета и оптимальное мертвое время. Продолжительность непосредственного накопления спектра составляла 100 секунд. Оптимизация профилей спектральных линий (процедура приведения идеальной математической модели, описывающей положение и форму пика спектральной линии к реально наблюдаемой морфологии) измеряемых эле-

ментов произведена по стандартам простых соединений. Итерационная поправка на средний атомный номер, поглощение и вторичную флюоресценцию вводилась в автоматическом режиме по модели XPP-коррекции («INCA», версия 17a, Oxford Instrument). Для оптимизации условий измерений (приведения условий анализа к условиям измерения стандартов) использовался металлический кобальт. Условия анализа выбраны с таким расчетом, чтобы относительные погрешности измерения (воспроизводимость анализа) по всем основным компонентам не превышали 1,5 отн.%. Процедуры стандартизации обеспечили абсолютную погрешность измерения главных элементов в рамках 1 – 1,5 отн.%

Диагностика фазы диоксида кремния проводилась с помощью микрорамановского спектрометра XPloRA (Horiba Scientific) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры получены в диапазоне 100-4000 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением около 1 см<sup>-1</sup> (дифракционная решетка 1800T) с горизонтальной поляризацией и при полностью открытой диафрагме.

Для определения количества фаз в породе производился рентгенофазовый анализ с использованием метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовался реактив Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЧДА. Рентгенофазовый анализ проводился на аппарате ДРОН-3М с Co излучением при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА в лаборатории кафедры литологии и морской геологии геологического факультета МГУ.

Для рентгенофазового анализа порода истиралась в порошок. К навеске породы был добавлен порошок корунда в массовом соотношении 1:1. После этого препарат был тщательно перемешан и нанесён тонким слоем на кювету. Интервал углов съёмки составлял от 10 до 80 2θ с шагом 0.05 2θ.

Определение фаз проводилось с помощью программного обеспечения МАТСН! 1.11. Спектры минералов сравнивались со спектрами из базы данных PDF-2 (2003 год). Количественное определение проводилось с помощью метода корундовых чисел, который основан на сравнении максимальной интенсивности фазы с максимальной интенсивностью корунда. Для расчётов использовалась формула 1, где W<sub>i</sub> – весовой процент изучаемой фазы, W<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> – весовой процент корунда в смеси, K<sub>f</sub><sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sup> – корундовое число изучаемой фазы, I<sub>S</sub> – максимальная интенсивность изучаемой фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>S</sub><sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sup> – максимальная интенсивность корунда. Корундовые числа минералов были взяты из базы данных PDF2 (2003).

$$\frac{w_i}{w_{Al_2O_3}} = \frac{1}{K_f^{Al_2O_3}} \frac{I_i^f}{I_S^{Al_2O_3}} \quad (1)$$

Для калибровки и проверки метода полуколичественного рентгенофазового анализа содержание кристобалита было также определено подсчетом площади с помощью графического редактора ImageJ на основе BSE изображений.

## Петрографическая характеристика пород экструзивных куполов

Экструзивные купола Безьямнинного образуют непрерывную серию нормальной щёлочности, которая отвечает серии пород вулкана Безьямнинный в период извержений 1956-2012 гг. Содержание SiO<sub>2</sub> в куполах варьирует от 57.3 до 65.7 мас.% при диапазоне суммы щелочей 4.7-5.8 мас.% [Almееv et al., 2013] (рис.2). У куполов основного состава вариации по содержанию SiO<sub>2</sub> и суммы щелочей выше, чем у более кислых куполов. Породы куполов Ступенчатый, Плотина, Двуглавый, Эхспедиция, Экструзивный Гребень попадают в поле андезитов, а составы пород куполов Гладкий, Треугольный Зуб и Лохматый – в поле дацитов.

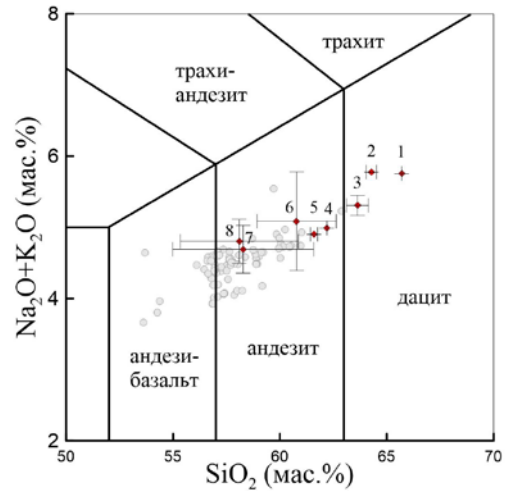


Рис. 2 Состав пород вулкана Безьямнинный по [Almееv et al., 2013]. Серые кружки – породы современного эруптивного цикла (1956-2012), красные ромбы – составы экструзивных куполов. Бары погрешностей характеризуют разброс состава пород купола. Номера соответствуют экструзивным куполам на рис. 1.

Породы средне-крупнопорфировые, мелкопористые, имеют светло-серые оттенки. Во всех породах отмечаются крупные сложнзональные кристаллы плагиоклаза и удлинённые кристаллы роговой обманки. Исключение составляют породы куполов Двуглавый и Ступенчатый, имеющих афировую структуру. В породах купола Плотина роговая обманка опациitized и содержатся вкрапленники клинопироксена. В породах купола Гладкий вместе с плагиоклазом и роговой обманкой встречается ортопироксен.

Основная масса пород куполов сложена плагиоклазом, роговой обманкой, кристобалитом и вулканическим стеклом. Поровое пространство в породах представлено мелкими и крупными отдельными порами. В куполах Лохматый и Плотина кроме пор отчётливо наблюдаются каналы. К порам и каналам в породах приурочены кристаллы кристобалита и сингенетичные им перистые выделения полевого шпата (рис. 3).

	«Fish-scale» cristobalite	Prismatic cristobalite	Bead-type cristobalite	Feathery cristobalite
Гладкий	+	+		
Двуглавый	+		+	
Лохматый	+		+	
Плотина	+	+		+
Ступенчатый	+			
Треугольный зуб	+			+
Экспедиции	+		+	+
Экструзивный гребень	+		+	

Рис. 3. Распространенность различных типов кристобалита в экструзивных куполах.

### Морфология кристобалита

В породах экструзивных куполов вулкана Безымянный выделяется четыре основных морфологических типа кристобалита: I) кристаллы с трещиноватостью «fish-scale»; II) пластинчатый кристобалит («prismatic»); III) округлые кристаллы без трещиноватости («bead-type»); IV) «перистый» кристобалит («feathery»). В скобках приведены английские названия, используемые в англоязычной литературе для описания разновидностей. Размеры кристаллов

**«Fish-scale» кристобалит** (рис.3) встречается во всех изученных образцах и является распространенным морфологическим типом для других, описанных ранее в литературе, экструзивных куполов, например, вулканов Суффриере-Хиллс [Hogwell et al., 2013], Колима (Мексика), Маунт-Сент-Хеленс (США), Унзен (Япония), Сантьяго (Гватемала), Мерапи (Индонезия) [Dambuy, 2012] и Обсидановый Купол (США) [Swanson et al., 1989]. «Fish-scale» кристобалит всегда приурочен к поровому пространству, образуясь на стенках пор и каналов, также периодически заполняет их целиком. В отдельных случаях он может быть связан стекловатым пористым матриксом как, например, в породах купола Гладкий. В ассоциации с ним идут пластинчатые кристаллы кристобалита, которые приурочены к стенкам пор. Внутри поры они могут образовывать крупные агрегаты, состоящие из мелких сдвоенных пластинчатых кристаллов, которые занимают поровое пространство. Данные агрегаты часто окружены каймой стекла.

**Пластинчатые кристаллы** кристобалита встреча-

ются лишь в куполах Плотина и Гладкий, в литературе также были описаны в статье [Hogwell et al., 2013] и характерны для всех вулканов, описанных в диссертации Девида Дамби [Dambuy, 2012]. **Округлые кристаллы** кристобалита характерны для куполов: Двухглавый, Экспедиция, Экструзивный Гребень, Лохматый. Они могут находиться как в поровом пространстве, так и в основной массе, где окружены стекловатым матриксом. Чаще всего встречаются именно в основной массе в виде отдельных небольших кристаллов.

**«Перистый» кристобалит** также встречен только в ряде изученных образцов: Плотина, Треугольный Зуб и Экспедиция. Был описан ранее в породах Суффриере-Хиллс [Hogwell et al., 2013], а также для Сантьяго, Маунт-Сент-Хеленс, Колима, Мерапи [Dambuy, 2012]. Структурно «перистый» кристобалит встречается в стекловатом матриксе в виде сростаний с полевым шпатом и кварцем, а также в каймах крупных зерен кристобалита.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния**  
Спектры комбинационного рассеяния (КР-



спектры) были получены для кристобалита из образцов экструзивных куполов Лохматый, Треугольный зуб, Экструзивный гребень, Экспедиция, Двуглавый, Ступенчатый, поскольку только в этих образцах размер кристаллов был достаточным для получения качественного спектра.

Полученные спектры в сравнении со спектрами кристобалита, кварца и тридимита из базы данных RRUFF представлены на рисунке 4. На спектрах хорошо выделяется две ярко выраженные полосы на 225 и 415 см<sup>-1</sup>. Сравнение спектров со стандартами и расчетными моделями [Liang et al., 2006] показало, что данные образцы являются α-кристобалитом.

### Химический состав кристобалита

Для кристобалита в изученных образцах характерно (см. табл. 2 и электронное приложение к статье) содержание SiO<sub>2</sub> от 90.2 до 99.9 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.15 до 5.91 мас.%, Na<sub>2</sub>O от 0 до 2.69 мас.%, K<sub>2</sub>O от 0 до 1.24 мас.%. В качестве малых примесей встречаются TiO<sub>2</sub>, FeO, CaO в пределах первых десятых мас.%.

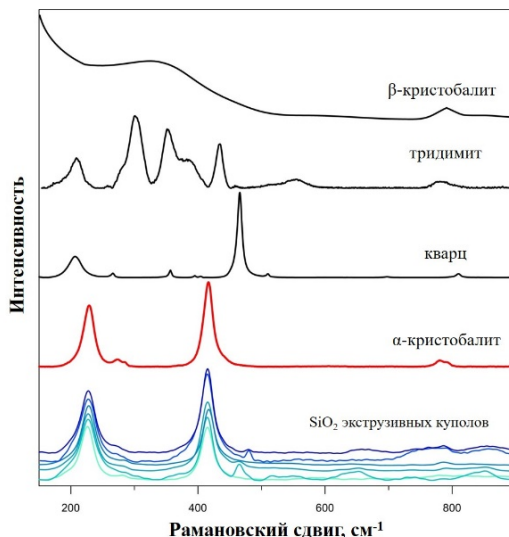


Рис.4. Спектры комбинационного рассеяния SiO<sub>2</sub> из образцов экструзивных куполов вкл. Безымянный. Для сравнения нанесены спектры полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> из базы данных RRUFF

Таблица 2. Анализы кристобалита из различных экструзивных куполов вулк.Безымянный\*

Номер образца	Экструзивный купол	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
SK-13-11	Экструзивный гребень	96.91	0.07	1.69	b.d.l.	0.08	0.69	0.22	99.66
SK-13-11	Экструзивный гребень	95.61	0.10	1.54	0.13	b.d.l.	0.72	b.d.l.	98.10
SK-13-14	Треугольный зуб	95.38	0.20	1.89	b.d.l.	b.d.l.	0.62	0.11	98.20
SK-13-14	Треугольный зуб	92.86	0.16	3.48	0.22	0.13	1.12	0.59	98.56
SK-13-10	Двуглавый	94.77	0.15	4.50	0.14	0.08	2.75	b.d.l.	102.39
SK-13-10	Двуглавый	94.90	0.20	4.35	0.13	b.d.l.	2.51	b.d.l.	102.09
SK-09-16	Экспедиции	93.70	0.17	5.90	0.10	0.11	2.56	0.27	102.81
SK-09-16	Экспедиции	94.92	0.12	4.80	0.14	0.10	2.24	0.22	102.54
PK-13-24	Лохматый	91.98	0.17	3.91	0.25	0.14	1.50	0.53	98.48
PK-13-24	Лохматый	91.10	0.21	4.95	0.34	0.14	1.74	0.81	99.29
SK-09-14	Ступенчатый	96.88	0.10	1.19	b.d.l.	0.12	0.73	b.d.l.	99.02
SK-09-14	Ступенчатый	96.84	0.11	2.10	b.d.l.	0.11	1.12	b.d.l.	100.28
SK-13-09	Гладкий	99.22	0.14	0.53	b.d.l.	b.d.l.	0.12	0.07	100.15
SK-13-09	Гладкий	99.32	0.09	0.54	0.12	b.d.l.	0.10	0.08	100.31

Примечания:

\*Приведено по два состава каждого изученного купола, имеющих максимальное количество примесей.

Состав кристобалита относительно выдержан в пределах одного купола, имеет существенные отличия для разных куполов: каждый купол характеризуется меньшим разбросом состава кристобалита по сравнению с разницей между разными экструзивными куполами (рис. 5).

### Содержание кристобалита в экструзивных куполах.

Содержание кристобалита в экструзивных куполах было определено по данным порошковых дифрактограмм. Данные приведены в табл. 3.

Содержание основных породообразующих минералов, полученных по результатам обработки дифрактограмм, в целом совпадают с оптическими петрографическими наблюдениями. Содержание кристобалита варьирует от 3 до 6 об.%.

Табл. 3. Количество кристаллических фаз в массовых процентах, полученное методом количественного рентгенофазового анализа.

Купол	Масс.%			
	Плагиоклаз	Амфибол	Пироксены	Кристобалит
Экстр.Гребень	68	18	8	6
Ступенчатый	70	6	19	4
Экспедиция	53	35	6	6
Гладкий	45	43	9	3
Треуг.Зуб	65	22	8	6
Лохматый	42	37	15	6

### Обсуждение результатов

Состав и содержание кристобалита в экструзивных породах значимо не зависит ни от валового состава породы и ее главных породообразующих минералов, ни от морфологического типа, что свидетельствует о том, что процесс формирования кристобалита, вероятнее всего, контролируется характером экструзии магмы: скоростью поступления к поверхности, характером пористости и составом газовой фазы.

Выделяется четыре морфологических типа кристобалита, часть которых (fib-scale, bead-type) имеет изометричные очертания, и могли кристаллизоваться в кубической сингонии. Однако, с помощью КР-спектроскопии установлена только низкотемпературная тетрагональная модификация кристобалита ( $\alpha$ -кристобалит). Возможно, высокотемпературная кубическая модификация кристобалита не сохраняется при относительно медленном остывании экструзивных куполов и переходит в тетрагональную. Подобные переходы известны для лейцита в субвулканических породах [Palmer et al., 1998].

Вхождение примесей в основном связано с гетеровалентным изоморфизмом. Основная схема изоморфизма в кристобалите  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + (Na^+, K^+)$  (эти элементы являются главными примесями, рис. 5). Для экструзивных куполов Лохматый и Экспедиции недостаток кремния не может быть компенсирован вхождением щелочных элементов. Эта разница не может быть объяснена вхождением других примесей и, вероятно, связана с частичной потерей Na под действием электронного пучка из-за большого его содержания и недостаточного размера кристаллов, не позволяющего проводить анализ дефокусированным пучком. Возможное вхождение в структуру воды не подтверждается на спектрах КР (отсутствие полос в диапазоне 3200-3600  $cm^{-1}$ ). Интересно, что имеет место корреляция содержания натрия и калия с содержаниями Ti(IV) и Fe(III). Вхождение титана и железа также увеличивается

при повышенном содержании других примесей.

Мы предполагаем, что вхождение изоморфных примесей можно представить, как ограниченную смесимость кристобалита с изоструктурным карнегиитовым миналом. В таком случае, растворимость карнегиитового минала в кристобалите может зависеть от температуры кристаллизации. Такое предположение объясняет практическое отсутствие примесей в низкотемпературном кристобалите, формирующемся при девитрификации кислых стекол и в осадочных процессах.

Кристобалит преимущественно кристаллизуется из газовой фазы, фильтрующейся по трещинам и поровому пространству экструзии [Hogwell et al., 2010; Hogwell et al., 2013; Hogwell et al., 2014]. При небольшом количестве кристобалита в породе возможна экстракция кремния галогенами из окружающего пузырек пространства при кристаллизации основной массы и поздней дегазации расплава [Schipper et al., 2017]. В экструзивных породах вулкана Безымянный формируется до 6 об.% кристобалита, что маловероятно без привноса кремнезема флюидом. Отсутствие зональности в стекле основной массы вокруг пор, содержащих кристобалит, также является аргументом против перераспределения компонентов in-situ. Привнос кремнезема флюидом приводит к увеличению его содержания в формирующейся породе. Таким образом, валовый состав породы не будет отражать состав магмы, что должно учитываться при интерпретации данных и моделировании процессов кристаллизации. На основе масс-балансовых расчетов, было оценено изменение валового состава экструзивных пород за счет формирования кристобалита. В качестве параметров были взяты данные по содержанию кристобалита в экструзивных куполах и его средний состав. На рис. 6 видно, состав пород без кристобалита был беднее кремнеземом, и часть магм соответствовала бы полю андезибазальтов (для купола Ступенчатый) на классификационной диаграмме TAS, если бы не было осаждения кристобалита.

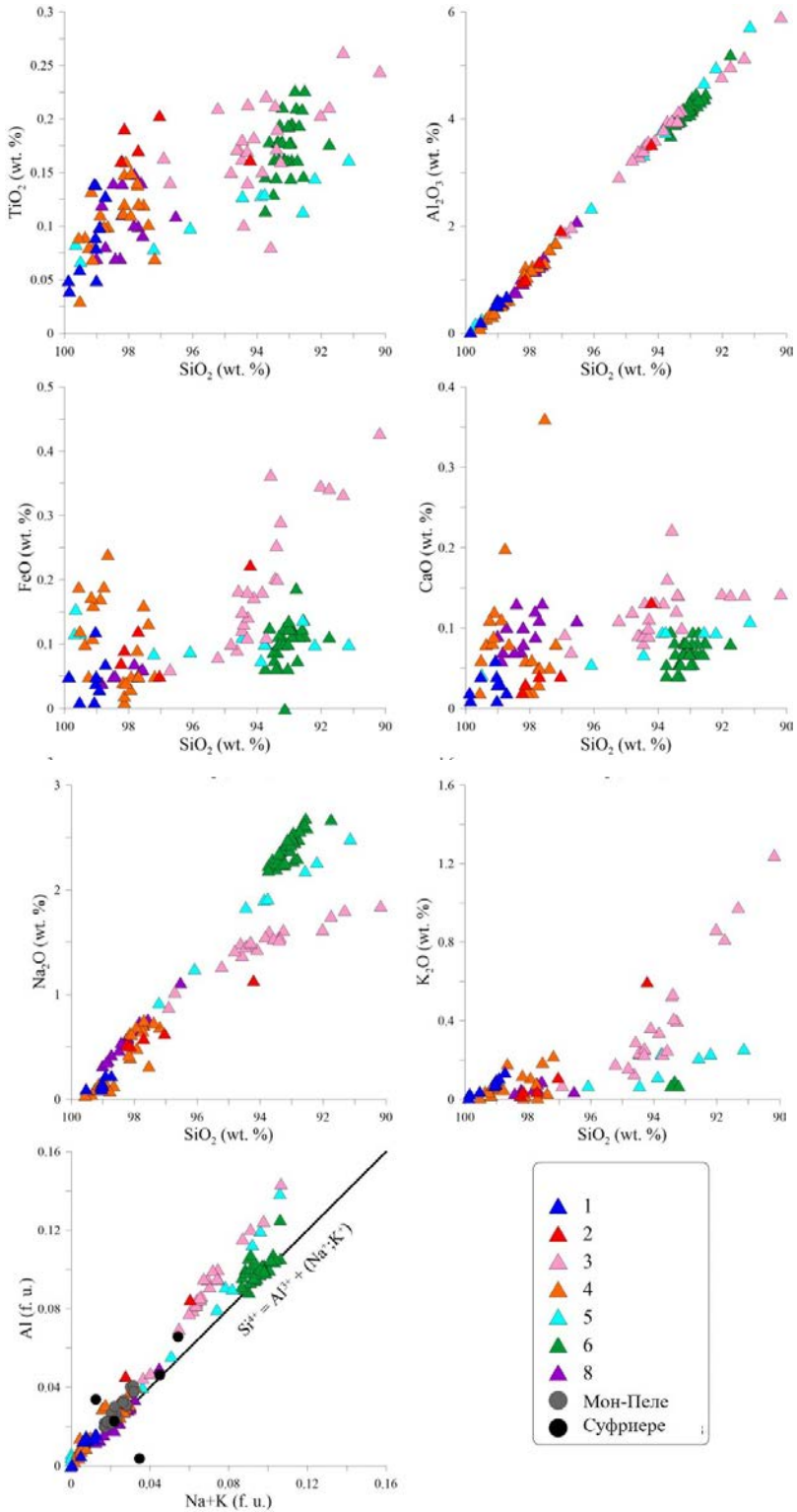


Рис. 5. Химический состав кристобалита экструзивных куполов вулкана Безмянный. Номера экструзивных куполов соответствуют рис. 1. Для сравнения нанесены составы кристобалита вулканов Мон-Пеле и Суфriere-Хилтз [Horwell et al., 2013]

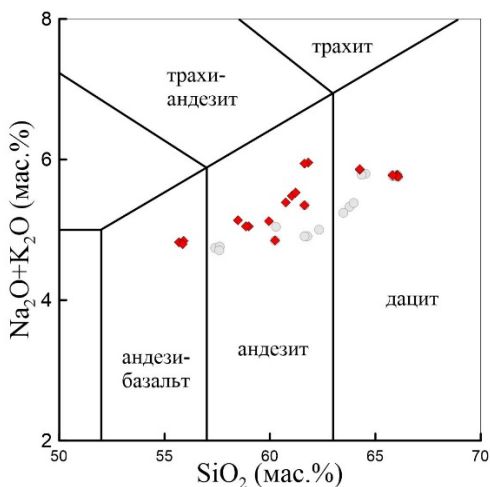


Рис. 6. Валовый состав экструзивных куполов вулкана Безьямный на классификационной диаграмме TAS. Серыми кружками обозначены составы, приведённые в статье Almeev et al., 2013, красными ромбами – эти же составы, пересчитанные без учета кристобалита.

### Заключение

Кристобалит встречен во всех изученных экструзивных куполах Безьямного вулкана. Его количество варьирует от 3 до 6 об.%, то есть для экструзивных пород он является второстепенным или даже породообразующим минералом.

В кристобалите присутствуют  $Al_2O_3$  0.15-5.91

мас.%,  $Na_2O$  до 2.69 мас.%, до 1.24 мас.%  $K_2O$  и первые десятки процента оксидов титана, железа и кальция. Преобладает гетеровалентный изоморфизм:  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}(Na^+, K^+)$ , что может быть свидетельством существования твердого раствора кристобалита с изоструктурным карнегитовым миналом. Такой тип изоморфизма по-видимому может быть подтвержден с помощью методов монокристаллической рентгеновской дифракции и измерения зависимости оптических и физических свойств от количества примеси алюминия и щелочей. При этом, должно наблюдаться закономерное изменение параметров элементарной ячейки и показателей преломления, что однозначно бы подтвердило предположение о существовании твердого раствора.

Кристаллизация кристобалита происходит не из расплава, а из газовой фазы при росте купола. Его количество в экструзивных куполах вулкана Безьямный достигает 6 об.%. Такое количество кристобалита при валовом химическом анализе породы способно сместить состав породы экструзии в более кремнекислотную область на 0.5-1 мас.%, что должно учитываться при интерпретации валовых составов пород экструзивных куполов и играет важную роль при классификации пород.

### Благодарности

Авторы благодарят Л.А.Паутова за ценные замечания к рукописи статьи. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-35-60113) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

### Список литературы:

Брайцева О.А., Мелекестев И.В., Бояговяленская Г.Е., Максимов А.П. Вулкан Безьямный: история формирования и динамика активности // Вулканология и сейсмология. 1990. №2. С. 3-22.  
Дир У.А., Хади Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы в 5-ти тт. Пер. с англ. П.П. Смолина, В.И. Финько, Ю.К. Андреева, М.А.Лицарева, С.В. Соболевой, под ред. и с предисл. В.П. Петрова. // Мир. 1965. 1650 с.  
Иванов Б.В., Попруженко С.В., Агрелков С.Е. Глубинное строение Центрально-Камчатской депрессии и структурная позиция вулканов // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. ИВГиГ ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский. 2001. 428с.  
Исанко С. И. Рамановская спектроскопия и идентификация минералов с помощью программы CrystalSleuth // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 17-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН (10-12 декабря, 2008 г.). Сыктывкар: Геопринт. 2008. С. 116-118.  
Мальцев А.И. Жизнь вулкана // Екатеринбург: УрО РАН. 2000. 262 с.  
Almeev R.R., Kimura J.I., Ariskin A.A., Ozerov A.Yu. Decoding crystal fractionation in calc-alkaline magmas from the Bezymianny Volcano (Kamchatka, Russia) using mineral and

bulk rock compositions // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2013. Vol. 263, P. 141-171.  
Braitseva O.A., Melekstev I.V., Ponomareva V.V., Sulerzhitsky L.D. The ages of calderas, large explosive craters and active volcanoes in the Kuril-Kamchatka region, Russia // Bulletin of Volcanology 1995. Vol. 57(6), P. 383-402.  
Buerger M.J. The silica framework crystals and their stability fields // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 1935. Vol. 90(1-6). P. 186-192.  
Erdmann S., Scaillet B., Martel C., Cadoux A. Characteristic textures of recrystallized, peritectic, and primary magmatic olivine in experimental samples and natural volcanic rocks // Journal of Petrology. 2014. Vol. 55(12), P.2377-2402.  
Dambly D. From dome to disease: The respiratory toxicity of volcanic cristobalite // Doctoral dissertation, Durham University. 2012.  
Gibbs R.E. Structure of  $\alpha$ -quartz // Proceedings of the Royal Society. 1926. Vol. 110(754), P. 443-455.  
Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis // Plenum Press. 1981.  
Liang, Y., Miranda, C. R., Scandolo, S. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an ab initio parametrized polarizable force field // The Journal of chemical physics. 2006. Vol. 125. 194524.



- Horwell C. J., Le Blond J. S., Michnowicz S. A., Cressey G. Cristobalite in a rhyolitic lava dome: evolution of ash hazard // Bulletin of Volcanology. 2010. Vol. 72(2). P. 249-253.
- Horwell C.J., Williamson B.J., Le Blond J.S., Donaldson K., Damby D.E., Bowen L. The structure of volcanic cristobalite in relation to its toxicity; relevance for the variable crystalline silica hazard // Particle and Fibre Toxicology. 2012. Vol. 9. P. 44.
- Horwell C.J., Williamson B.J., Llewellyn E.W., Damby D.E. Le Blond J.S. The nature and formation of cristobalite at the Soufrière Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes // Bulletin of Volcanology. 2013. Vol.75. 696
- Horwell C. J., Hillman S. E., Cole P. D., Loughlin S. C., Llewellyn E. W., Damby D. E., Christopher T. E. Controls on variations in cristobalite abundance in ash generated by the Soufriere Hills Volcano, Montserrat in the period 1997 to 2010 // Geological Society, London, Memoirs. 2014. Vol. 39(1), P. 399-406.
- Ibrahim S.S., Selim A.Q. Heat treatment of natural diatomite // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2012. Vol. 48. № 2. P. 413-424.
- Kuno H. On silica minerals occurring in the groundmass of common Japanese volcanic rocks // Tokyo imperial university bulletin of the earthquake research institute. 11th book No. 2. 1933. Vol. 6. №18. P.382-390.
- Lacroix A. Observation faites à la Montagne Pelée sur les conditions président à la production de la tridymite dans les roches volcaniques // Bull. Soc. Franc. Min. 1905. Vol. 28. P. 56.
- Larsen E. S., Irving J., Gonyer F.A., Larsen E.S., 3<sup>rd</sup>. Petrographic results of a study of the minerals from the Tertiary volcanic rocks of the San Juan region, Colorado // American Mineralogist. 1936. Vol. 21. P. 679.
- Martel C., Bourdier J-L., Pichavant M., Traineau H. Textures, Swanson S.E., Naney M.T., Westrich H.R., Eichelberger, J.C. water content and degassing of silica andesites from receipt plinian and dome-forming eruption at Mount Pelee volcano (Martinique, Lesser Antilles arc) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2000. Vol. 96 №3-4. P. 91-206.
- Martel C., Radadi Ali A., Poussineau S., Gourgaud, A. & Pichavant, M. Basalt-inherited microlites in silicic magmas: evidence from Mt. Pelee (Martinique, F.W.I.) // Geology. 2006. Vol. 34. P. 905-908.
- Martel C. Eruption dynamics inferred from microlite crystallization experiments: application to plinian and dome-forming eruptions of Mt. Pelee (Martinique, Lesser Antilles) // Journal of Petrology. 2012. Vol. 53. №4. P. 699-725.
- Ohashi R. Heating test on cristobalite from Kosaka mine, Japan // Geological Society of Tokyo. 1936. Vol. 43. P. 453 (M. A. 6-374).
- Palmer D.C., Putnis A., Salje E.K. Twinning in tetragonal leucite // Physics and Chemistry of Minerals. 1988. P. 298-303.
- Rogers A.F. Natural history of the silica minerals // American Mineralogist. 1928. Vol. 13. P. 73.
- Schipper C. I., Mandon C., Maksimenko A., Castro J. M., Conway C. E., Hauer P., Kirilova M., Kilgour G. Vapor-phase cristobalite as a durable indicator of magmatic pore structure and halogen degassing: an example from White Island volcano (New Zealand) // Bulletin of Volcanology. 2017. Vol. 79(10). P. 74.
- Snyder R. L. The use of reference intensity ratios in X-ray quantitative analysis // Powder diffraction. 1992. Vol. 7. №4. P. 186-193.
- Smith D.K. Opal, cristobalite, and tridymite: noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography // Powder diffraction. 1998. Vol. 13. №1. P. 2-19.
- Crystallization history of Obsidian dome, Inyo domes, California // Bulletin of Volcanology 1989. Vol. 51. №3. C.161-176.